

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53865

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 81/02	LRG			
B 2 9 C 45/00		8823-4F		
C 0 8 K 3/00				
7/14	LQN			
C 0 8 L 71/12	LQP			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-199808

(22) 出願日 平成5年(1993)8月11日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 小林 和彦

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 石王 敦

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 坂本 謙輔

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および成形体

(57) 【要約】

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂20~45重量

%、(B) ポリフェニレンオキシド5~30重量%、

(C) 繊維径7 $\mu$ m以下の細径ガラス繊維0~15重量  
%および(D) 非繊維状無機充填材25~75重量%か  
らなる混合物を熔融混練することにより得ることを特徴  
とする樹脂組成物および該組成物を射出成形してなる成  
形体。【効果】 本発明のPPS樹脂組成物およびその成形体は  
耐熱性、強度、剛性、寸法安定性、成形加工性および表  
面平滑性、金属蒸着膜密着性などの特性を満足するもの  
であり、これによりすぐれた自動車ランプリフレクター  
用材料を提供することが可能になった。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンスルフィド樹脂20～45重量%、(B) ポリフェニレンオキシド5～30重量%、(C) 繊維径7 $\mu$ m以下の細径ガラス繊維0～15重量%および(D) 非繊維状無機充填材25～75重量%からなる混合物を熔融混練することにより得ることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ポリフェニレンスルフィド樹脂20～45重量%、(B) ポリフェニレンオキシド5～30重量%、(C) 繊維径7 $\mu$ m以下の細径ガラス繊維0～15重量%および(D) 非繊維状無機充填材25～75重量%からなる混合物を熔融混練して得られる樹脂組成物を射出成形することにより得られる表面平滑性のすぐれた成形体。

【請求項3】 請求項2記載の成形体において、成形体がランプリフレクター用である請求項2記載の成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱性、剛性、寸法安定性、成形加工性のすぐれたポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPS樹脂と略す）組成物および該樹脂組成物を射出成形して得られる表面平滑性、金属蒸着膜密着性のすぐれた成形体に関するものであり、更に詳しくはPPS樹脂とポリフェニレンオキシド樹脂（以下PPO樹脂と略す）から主としてなる樹脂成分に非繊維状無機充填材、必要に応じて特定の繊維径のガラス繊維を添加して熔融混練して得られる上記特性を有する樹脂組成物および成形体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車部品、特にエンジンルーム内の部品や電装部品、機能部品などが金属からプラスチックに徐々に代替されてきていることはよく知られていることである。これはプラスチックが金属にくらべて軽量であり、製品のデザインの自由度が大きく、しかも元々複数の部品を一体成形することにより、生産性の向上が可能となることがおもな理由である。機能部品の代表的なものの一つにランプリフレクターがある。ランプリフレクターは従来主に不飽和ポリエステルBMCなどの熱硬化性樹脂あるいはアルミニウム製のものが使用されている。熱硬化性樹脂製リフレクターはアルミニウム製に比べれば軽量であるが、現状では比重が2.0を越えるため、一層の軽量化が求められており、また熱硬化性樹脂に特有の成形品後処理作業の煩雑さ、粉塵などによる作業環境汚染などの問題があり、熱可塑性樹脂材料への転換が求められている。PPS樹脂は耐熱性、剛性、寸法安定性にすぐれ、充填材との親和性が良く、成形加工性も良好であることからランプリフレクター用材料としてポテンシャルが高く、これまでに軽量化を目的にPPSと特定の中空充填材を組み合わせた組成物を射出成形して得られるランプリフレクター（例えば特開平3-2

08201号公報）、表面平滑性と強度向上を目的にPPSと特定径の繊維状強化材を組み合わせた組成物を射出成形して得られるランプリフレクター（例えば特開平4-334801号公報）などが提案されている。

【0003】 しかしこれら従来技術では射出成形時の樹脂の流れ方向とその垂直方向の成形収縮率の差に起因する成形品そりや後加工工程におけるアルミニウム蒸着膜との密着性不足などの問題があり、これらの改良が強く求められているのが現状である。一方寸法安定性の極めて良好なPPO樹脂の成形加工性（流動性）向上を目的としてPPS樹脂と配合する技術も開示されている（例えば特公昭56-34032号公報など）が、この技術のリフレクター用途への応用については示されていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は耐熱性、剛性、寸法安定性、成形加工性のすぐれた熱可塑性樹脂組成物および該樹脂組成物を射出成形して得られる表面平滑性、金属蒸着膜密着性のすぐれた成形体を得ることを課題とする。

【0005】 この課題解決のために鋭意検討した結果、PPS樹脂とPPO樹脂から主としてなる樹脂成分に非繊維状無機充填材と必要に応じて特定の繊維径のガラス繊維とを添加して得られる樹脂組成物および成形体が上記要求特性を十分満足するものであることを見出し、本発明に到達した。

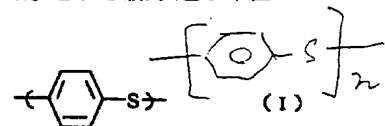
## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂20～45重量%、(B) ポリフェニレンオキシド5～30重量%、(C) 繊維径7 $\mu$ m以下の細径ガラス繊維0～15重量%および(D) 非繊維状無機充填材25～75重量%からなる混合物を熔融混練することにより得ることを特徴とする樹脂組成物および該樹脂組成物を射出成形することにより得られる表面平滑性のすぐれた成形体である。

【0007】 本発明で使用する(A) PPS樹脂とは、構造式(I)で示される繰り返し単位を

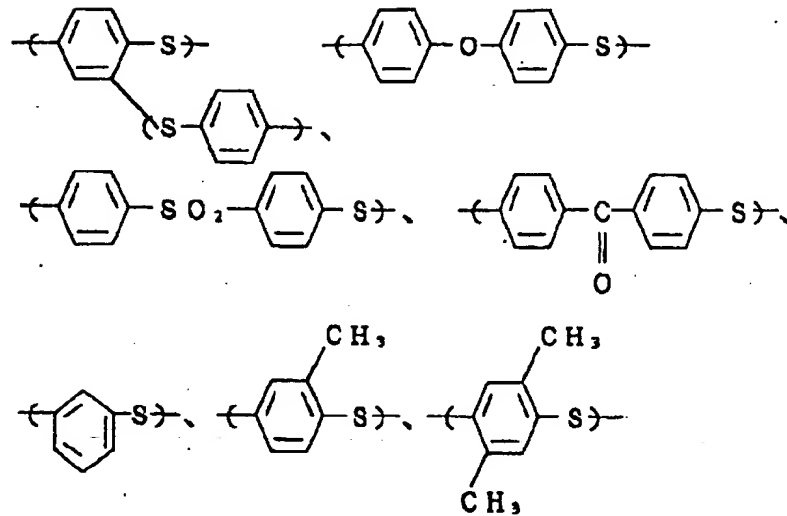
## 【化1】



70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰り返し単位が70モル%未満では、耐熱性が損なわれるので好ましくない。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満を、下記の構造式を有する繰り返し単位で構成することが可能である。

## 【0008】

## 【化2】

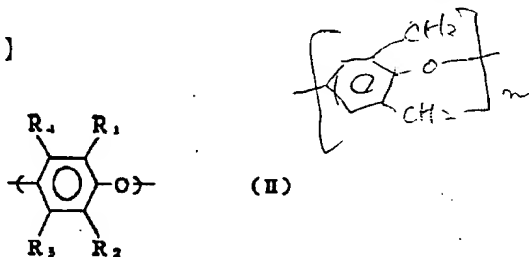


本発明で用いられるPPS樹脂の熔融粘度は、熔融混練が可能であれば特に制限はないが、通常50～20,000ポアズ(320℃、剪断速度10sec<sup>-1</sup>)のもの20が使用される。

【0009】かかるPPS樹脂は通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法あるいは特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記のように得られたPPS樹脂を空气中加熱による架橋/高分子量化、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。30

【0010】本発明で用いられる(B)PPO樹脂とは下記構造式(II)で示される構成単位から基本的になり、

【化3】



(ここでR1, R2, R3およびR4はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の脂肪族、脂環族、芳香族の炭化水素基を表わし、R1～R4は互いに同じでも異なってもよい。)還元粘度(0.5g/dlクロロホルム溶液、30℃測定)が0.15～0.70の範囲にある単独重合体および/または共重合体である。かかるPPOの具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンオキシド)などを挙げることができ、さらに2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば2,3,6-トリメチルフェノール)との共重合体のごとき共重合体が挙げられる。なかでも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)が好ましい。30

【0011】かかるPPOの製造方法は特に制限されるものではなく、公知の方法で得られるものを用いることができる。例えば、米国特許第3306874号明細書記載のHayによる第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として酸化重合することにより容易に製造できる。本発明においては上記のようにして得られたPPOをさらに酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基などの官能基含有化合物によって変性または活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。40

【0012】本発明において使用される非繊維状充填材は材料の寸法安定性向上のために必要な成分であり、その具体例としては、ワラステナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、磷酸カルシウムおよびシリカなどが挙げられ、これらは中空であっても50

よく、さらにはこれら充填材を2種類以上併用することも可能である。また、これら非繊維状充填材をシラン系あるいはチタネート系、アルミニウム系などのカップリング剤で予備処理して使用することは、機械的強度などの面からより好ましい。

【0013】本発明において繊維状強化材として、単糸径7 $\mu$ m以下の細径ガラス繊維をさらに配合することにより耐熱性、強度が向上する。ランプリフレクターに要求される耐熱性、強度、剛性を満たすためには繊維状の強化材を添加する場合があるが、このとき通常熱可塑性樹脂用強化材として用いられる単糸径7 $\mu$ mを越えるガラス繊維を用いると成形品の表面平滑性が著しく損なわれる。好ましく使用されるガラス繊維の単糸径は6 $\mu$ m以下、さらに好ましくは3 $\mu$ m以下である。

【0014】本発明の樹脂組成物における各成分の配合割合はPPS樹脂20~45重量%、PPO樹脂5~30重量%、非繊維状無機充填材25~75重量%および単糸径7 $\mu$ m以下の細径ガラス繊維0~15重量%の範囲であり、PPS樹脂25~40重量%、PPO樹脂10~25重量%、非繊維状無機充填材30~70重量%および単糸径7 $\mu$ m以下の細径ガラス繊維3~10重量%の範囲であることが好ましい。上記配合割合においてのみランプリフレクターに要求される耐熱性、強度、剛性、寸法安定性、成形加工性および表面平滑性、金属蒸着膜密着性のすべての特性を満足する樹脂組成物およびその成形体を得られるのである。たとえばPPO樹脂の配合量が5重量%に満たないと金属蒸着膜の密着性が不足し、逆に配合量が30重量%を越えると流動性が低下し、溶融成形加工が困難になる。また非繊維状無機充填材配合量が25重量%に満たないと耐熱性、寸法安定性が不足し、逆に配合量が75重量%を越えると流動性が低下し、溶融成形加工が困難になり、表面平滑性の低下が著しくなる。さらに細径ガラス繊維の配合量が15重量%を越えると表面平滑性の低下が著しくなる。

【0015】本発明のPPS樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニグロシンなど）および顔料（たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂（たとえばポリアミド、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエ

ーテルケトン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリエステル、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマ等の樹脂）を添加して、所定の特性を付与することができる。

【0016】本発明のPPS樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲で、機械的強度およびバリ等の成形性などの改良を目的として、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシランおよび $\gamma$ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリクロロシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどの有機シラン化合物を添加することができる。

【0017】本発明のPPS樹脂組成物は十分な混練力を有する溶融混練機を用いて溶融混練により製造することが簡便、かつ所期の特性を発現し得る点から適している。溶融混練には公知の方法を用いることができ、たとえばバンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、270~380℃の温度で溶融混練して組成物とすることができる。原料の混合順序には特に制限はなく、PPS樹脂、PPO樹脂および繊維状および/または非繊維状充填材の3者をドライブレンドした後、上述の方法などで溶融混練する方法、あるいはPPS樹脂、繊維状および/または非繊維状充填材およびPPO樹脂のうちの2者をドライブレンドして溶融混練した後、これと残る1者を溶融混練する方法を用いることも可能である。

【0018】かくして得られる本発明のPPS樹脂組成物を射出成形することにより、表面平滑性のすぐれた成形体を得ることができる。この成形体は表面平滑性、金属蒸着膜密着性、寸法安定性、耐熱性、強度、成形加工性にすぐれるのでこれらの特性を活かして種々の電気、電装、自動車などの部品とすることができ、特にランプリフレクター基体として有用であり、アルミニウム等の金属蒸着をすることにより、極めて実用的なランプリフレクターを得ることができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳述す

る。なお実施例および比較例に記された特性は次の方法で測定した。

【0020】(1) 成形品の比重：水中置換法

(2) 成形収縮率：80×80×3mmの角板を射出成形し、その流れ方向と垂直方向の成形収縮率を金型原寸に対して測定した。

【0021】(3) 曲げ強度：ASTM D790

(4) 熱変形温度：ASTM D648

(5) 表面平滑性：80×80×3mmの角板の表面の光沢度を携帯用鮮明度光沢度計PGD-IV（日本色彩研究所、東京光電（株）製）を用いて測定した。この数値が高いほど表面が平滑で反射像が鮮明である。

【0022】(6) 蒸着膜密着性：射出成形で得た成形基体表面に真空蒸着法でアルミニウムを蒸着せしめ、その鏡面にカミソリで5mm間隔で格子状に切り込みを入れ、100個のマスを作った。次に表面にセロテープを貼った後一気に引き剥がす操作を行った。上記操作の後に成形体表面に残った金属塗膜のマス目の数を数えて密着性の目安とした。

【0023】参考例1（ポリフェニレンスルフィドの合成法）

PPS-1：オートクレープに硫化ナトリウム3.26Kg（25モル、結晶水40%を含む）、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水和物0.41Kg（約3モル）およびNMP 7.9Kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水1.36Kgを含む留出水約1.5リットルを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75Kg（25.5モル）およびNMP 2Kgを加え、265℃で3.7時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、溶融粘度約400ポアズ（310℃、剪断速度1000秒<sup>-1</sup>）の粉末状ポリフェニレンスルフィド（PPS-1）約2Kgを得た。

【0024】PPS-2：オートクレープに硫化ナトリウム3.26Kg（25モル、結晶水40%を含む）、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水和物1.1

9Kg（約8.8モル）およびNMP 7.9Kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水1.36Kgを含む留出水約1.5リットルを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75Kg（25.5モル）およびNMP 2Kgを加え、265℃で3時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、溶融粘度約600ポアズ（310℃、剪断速度1000秒<sup>-1</sup>）の粉末状ポリフェニレンスルフィド（PPS-2）約2Kgを得た。

【0025】また、PPS-3としては東レ（株）製、M2900を使用した。

【0026】実施例1

PPS樹脂（PPS-1）28重量%、PPO樹脂としてポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド）（還元粘度0.45）12重量%、単糸径6μmのガラス繊維3重量%および炭酸カルシウム57重量%をヘンシェルミキサーでドライブレンドした後、320℃のシリンダー温度に設定したスクリー式2軸押出機により溶融混練後ペレタイズした。得られたペレットを乾燥後射出成形機を用いて、シリンダー温度320℃、金型温度150℃の条件で射出成形することにより、所定の特性評価用試験片および乗用車ヘッドライト用ランプリフレクター基体成形品を得た。得られた試験片について行った測定結果を表1にまとめて示す。ここで得られた樹脂組成物は強度、耐熱性にすぐれ、しかも極めてすぐれた表面平滑性を有し、自動車用ランプリフレクター用として好適なものであった。また、ランプリフレクター基体成形品については脱脂後直接真空蒸着法によってアルミニウム蒸着を行ない、その密着性を評価した。結果は表1に示す通り、ここで得られたランプリフレクターは良好な表面性と密着性を有する実用価値の高いものであった。

【0027】

【表1】

表 1

	比重	成形 収縮率 (%) (MD/TD)	曲げ強度 (MPa)	熱変形 温度 (℃)	表面 平滑性	蒸着膜 密着性
実施例 1	1.87	0.35/0.65	98	220	0.8	74
比較例 1	1.95	0.40/0.75	99	221	0.8	15
比較例 2	1.85	0.25/0.60	145	265	0.3	83
実施例 2	1.88	0.33/0.60	88	215	0.7	85
実施例 3	1.85	0.34/0.70	75	230	0.7	72
実施例 4	2.05	0.30/0.59	95	241	0.8	70
実施例 5	2.03	0.29/0.57	72	237	0.7	57
実施例 6	1.78	0.39/0.75	93	202	0.9	79
実施例 7	2.05	0.32/0.68	106	243	0.6	52
実施例 8	1.86	0.38/0.69	84	205	0.9	76

## 比較例 1

PPO樹脂を配合せず、PPS樹脂の配合量を40重量%とした以外は実施例1と全く同様に熔融混練、射出成形および特性評価を実施した。ここで得られた樹脂組成物は成形収縮が大きく寸法安定性が劣っており、さらにこのものを射出成形して得られたランプリフレクター基体成形品についても実施例1と同様に真空蒸着法によってアルミニウム蒸着を行ない、その密着性を評価したが結果は表1に示す通り、密着性不足であった。

## 【0028】比較例 2

ガラス繊維および炭酸カルシウムの配合量を各々20、40重量%とした以外は実施例1と全く同様に熔融混練、射出成形および特性評価を実施した。ここで得られた樹脂組成物は射出成形品の表面平滑性が著しく劣って

20 おり、ランプリフレクター用としては使用不可であった。

## 【0029】実施例 2～8

PPS樹脂、PPO樹脂、ガラス繊維および無機充填材の種類および配合比を表2に示すように種々変えて実施例1と同様に熔融混練、射出成形および所定の特性評価を実施した。結果を表1にあわせて示した。ここで得られた樹脂組成物およびその射出成形品はいずれも耐熱性、強度、剛性、寸法安定性、成形加工性および表面平滑性、金属蒸着膜密着性などの特性を満足するものであった。

## 【0030】

## 【表2】

表 2

	PPS 種類	PPO 種類	ガラス 繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	充填材 種類	PPS 配合量 (重量%)	PPO 配合量 (重量%)	GF/充填材 配合量 (重量%)
実施例 1	PPS-1	PPO-1 <sup>1)</sup>	6	CaCO <sub>3</sub>	28	12	3/57
比較例 1	PPS-1	-	6	CaCO <sub>3</sub>	40	0	3/57
比較例 2	PPS-1	PPO-1 <sup>1)</sup>	6	CaCO <sub>3</sub>	28	12	20/40
実施例 2	PPS-2	PPO-1 <sup>1)</sup>	3	ガラス繊維	28	12	5/55
実施例 3	PPS-3	PPO-1 <sup>1)</sup>	6	7 $\mu\text{m}$ ガラス繊維	21	9	3/67
実施例 4	PPS-3	PPO-1 <sup>1)</sup>	3	CaCO <sub>3</sub>	24	6	3/87
実施例 5	PPS-1	PPO-2 <sup>2)</sup>	6	シリカ	24	6	3/67
実施例 6	PPS-3	PPO-2 <sup>2)</sup>	-	CaCO <sub>3</sub>	40	10	0/50
実施例 7	PPS-1	PPO-1 <sup>1)</sup>	3	CaCO <sub>3</sub>	25	5	5/85
実施例 8	PPS-1	PPO-1 <sup>1)</sup>	-	ガラス繊維	24	16	0/80

- 1) ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) 還元粘度: 0.45  
 2) 2,6-ジメチルフェニル/2,3,6-トリメチルフェニル=95/5 Wt  
 共重合体 還元粘度: 0.52  
 3) MBC社製 "Z-Light Sphere"

【0031】

【発明の効果】本発明のPPS樹脂組成物およびその成形体は耐熱性、強度、剛性、寸法安定性、成形加工性お\*

\* よび表面平滑性、金属蒸着膜密着性などの特性を満足するものであり、これによりすぐれた自動車ランプリフレクター用材料を提供することが可能になった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

// B29K 71:00

81:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所